






TERPENE ESTER CARBAMIC ACIDS

Patent number: DE1518713
Publication date: 1971-01-14
Inventor: KURT THIELE DR
Applicant: DEGUSSA
Classification:
- **International:** C07C125/06
- **European:** C07C175/00A3H; C07D295/20B1
Application number: DE19651518713 19650713
Priority number(s): DE1965D047716 19650713

Also published as:

 US3480663 (A1)
 NL6609768 (A)
 GB1099558 (A)
 CH481863 (A5)
 BE684038 (A)

more >>

Abstract not available for DE1518713

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



52

10

11

21

22

43

44

Auslegeschrift 1 518 713

Aktenzeichen: P 15 18 713.0-42 (D 47716)

Anmeldetag: 13. Juli 1965

Offenlegungstag: —

Auslegetag: 14. Januar 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Terpenestern

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt, vormals Roessler,
6000 Frankfurt

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Thiele, Dr. Kurt, 6000 Frankfurt

58

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

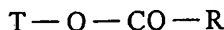
—

Bei der Bekanntmachung der Anmeldung ist 1 Versuchsbericht
ausgelegt worden.

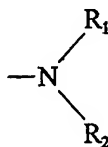
Ester von Terpenalkoholen mit aliphatischen Säuren, monosubstituierten aromatischen Säuren und einfachen Carbonsäuren sind bereits aus Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Bd. 6, System-Nr. 502 bis 510 und Bd. 9 bekannt.

In den Zeitschriften *Indian Soap Journal* 10, Nr. 10/12 (1945), S. 57 bis 60, *Soap, Perfumery and Cosmetics*, 26 (1953), S. 67 bis 69, 82, 174 bis 177, und dem USA.-Patent 2 840 583 sind gleichfalls Ester von Terpenalkoholen mit aliphatischen und aromatischen Säuren beschrieben und ihre Verwendung als Duftstoffe in der Parfümerie angegeben. Das USA.-Patent 2 321 978 erwähnt aliphatische Ester von Terpenalkoholen für die Herstellung von Flotationsmitteln für Mineralien.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel



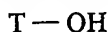
in der T ein Terpenrest der Zusammensetzung C_nH_{2n-x} bzw. $C_nH_{2n-x}O$ mit $n = 5$ bis 20 und $x = 0$ bis 6 ist, der sich von einem acyclischen Terpen, von einem monocyclischen Terpen der p-Menthanreihe oder vom Bisabolon-Typ oder von einem bicyclischen Terpen der Camphan- oder Fenchanreihe durch Abspalten eines Wasserstoffatoms bzw. der Hydroxylgruppe ableitet und R entweder einen gesättigten 3- oder 5gliedrigen alicyclischen Ring oder einen durch ein Fluor substituierten Phenylrest oder die Gruppe



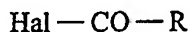
darstellt, worin R_1 Wasserstoff und R_2 einen niedermolekularen Alkylrest, den Cyclohexyl-, Phenyl- oder den gegebenenfalls substituierten Pyridylrest darstellt, R_1 und R_2 niedermolekulare Alkyl- oder Alkenylreste bedeuten, oder zusammen mit dem Stickstoffatom den Pyrrolidyl-, einen gegebenenfalls durch Alkylgruppen substituierten Piperidylrest und den Morpholinrest bedeuten, sowie deren Salzen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt in an sich bekannter Weise dadurch, daß man

a) einen Terpenalkohol der allgemeinen Formel

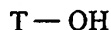


mit einem Säurehalogenid der allgemeinen Formel

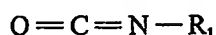


worin Hal ein Halogenatom bedeutet, in Gegenwart von basischen Stoffen in einem Lösungsmittel bei Temperaturen von 0 bis 150°C oder

b) einen Terpenalkohol der allgemeinen Formel



mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel



mit oder ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 50 bis 150°C umgesetzt oder

c) ein Terpenhalogenid der allgemeinen Formel

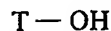


mit einem Alkali- oder Silbersalz der allgemeinen Formel



worin A ein Alkalimetall oder Silber bedeutet, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel bei Temperaturen von 20 bis 200°C umgesetzt oder

d) einen Terpenalkohol der allgemeinen Formel



mit einer Säure der allgemeinen Formel



bei Temperaturen zwischen 50 bis 250°C in Gegenwart von Katalysatoren unter Wasserabspaltung gegebenenfalls in einem indifferenten Lösungsmittel umgesetzt

und die erhaltenen Verbindungen gegebenenfalls in ihre Salze überführt.

Als basische Stoffe für den Weg a) kommen Pyridin, tertiäre Amine, beispielsweise Triäthylamin und Dimethylanilin oder Soda, Pottasche in Frage. Es ist auch möglich, bei Weg a) zuerst aus dem Terpenalkohol mittels Alkaliamiden, Alkalimetallen oder Alkalihydriden die entsprechenden Alkoholate herzustellen und diese dann mit dem Säurehalogenid umzusetzen.

Als indifferente Lösungsmittel für die Wege a), b) und c) eignen sich z. B. Pyridin, aromatische Kohlenwasserstoffe, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid, N-Methyl-pyrrolidon, Aceton.

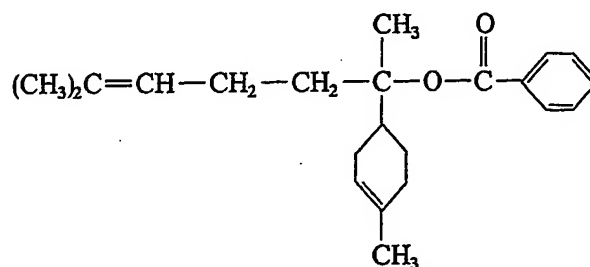
Als Katalysatoren bei dem Verfahrensweg d) kommen z. B. Aluminiumoxyd, Zinkchlorid, Bortrifluorid oder Mineralsäuren in Betracht.

Die Verfahrensprodukte können, soweit sie Racemate sind, nach bekannten Methoden in die optisch aktiven Komponenten aufgespalten werden.

Die Verfahrensprodukte besitzen insbesondere im Vergleich zu Azulen eine starke entzündungshemmende Wirkung.

Beispiel 1

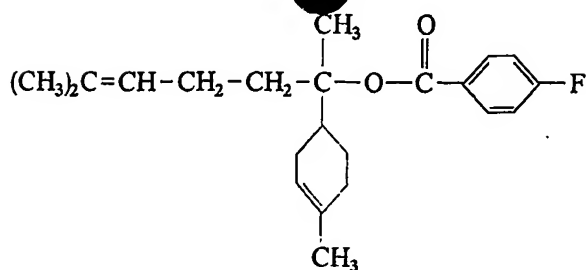
Benzoessäurebisabolylester



10 g (-)- α -Bisabolol werden mit 6,3 g Benzoylchlorid in 20 ml Pyridin 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird mit Benzol aufgenommen, mit Wasser und anschließend mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach Trocknen mit Kaliumcarbonat wird die benzolische Lösung eingedampft. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Die Hauptfraktion (5 g) siedet bei 0,5 mm von 170 bis 173°C.

Beispiel 2

(4-Fluor-benzoesäure-bisabolylester

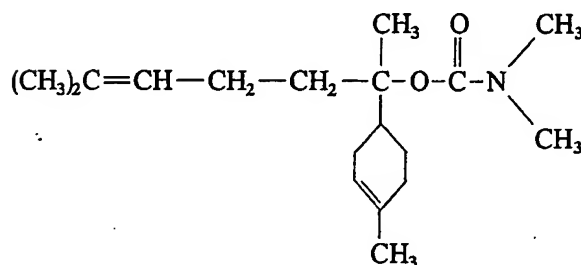


22 g (-)- α -Bisabolol werden in 80 ml Toluol bei Siedetemperatur mit 7,8 g Natriumamid-Suspension (50%ig) versetzt. Das entstehende Ammoniakgas wird mit Stickstoff vertrieben, anschließend werden 16 g p-Fluor-benzoylchlorid zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt, wie im Beispiel 1 beschrieben. Es werden 11 g Ester erhalten. $Kp_{0,5}$: 170°C.

Der Ester wird analog Beispiel 1 aus 22,2 g (-)- α -Bisabolol und 13,2 g Cyclopentancarbonsäurechlorid hergestellt. $Kp_{0,01}$: 170°C. Ausbeute 17 g.

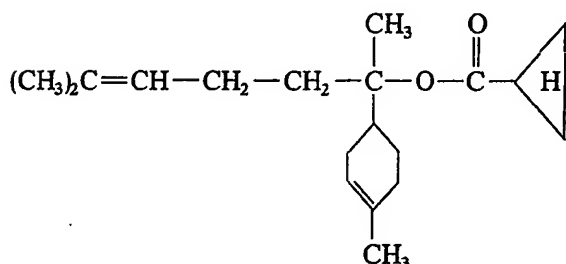
Beispiel 5

N,N-Dimethyl-carbaminsäurebisabolylester



Beispiel 3

Cyclopropan-carbonsäurebisabolylester

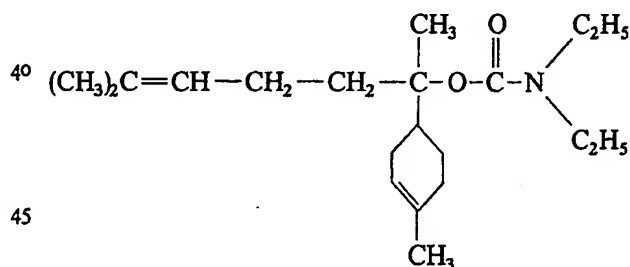


Dieser Ester wird analog Beispiel 1 aus 22,2 g (-)- α -Bisabolol und 10,4 g Cyclopropan-carbonsäurechlorid synthetisiert. $Kp_{0,01}$: 120°C. Ausbeute 16 g.

25 g (-)- α -Bisabolol werden in 50 ml Toluol bei Siedetemperatur mit 9 g Natriumamid-Suspension (50%ig) in das Alkoholat überführt, das anschließend mit 12 g N,N-Dimethyl-carbaminsäurechlorid umgesetzt wird. Nach 1/4 Stunde wird die Lösung mit Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Die gewünschte Verbindung siedet unter 0,1 mm bei 122°C. Die Ausbeute beträgt 21 g.

Beispiel 6

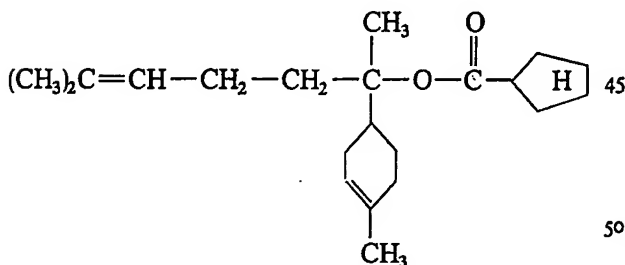
N,N-Diäthyl-carbaminsäurebisabolylester



Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 5 aus 22,2 g (-)- α -Bisabolol und 13,5 g N,N-Diäthyl-carbaminsäurechlorid. $Kp_{0,01}$: 132°C. Ausbeute 20 g.

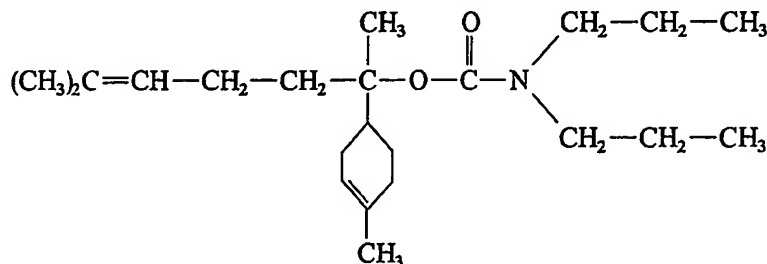
Beispiel 4

Cyclopentancarbonsäurebisabolylester



Beispiel 7

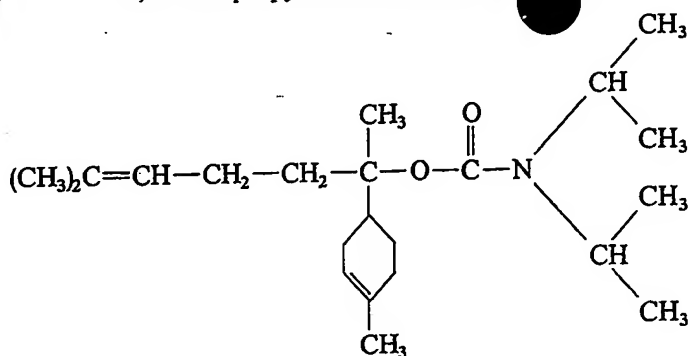
N,N-Dipropyl-carbaminsäurebisabolylester



Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 5 aus 22,2 g (-)- α -Bisabolol und 16,3 g N,N-Dipropyl-carbaminsäurechlorid. $Kp_{0,01}$: 152°C. Ausbeute 24 g.

Beispiel 8

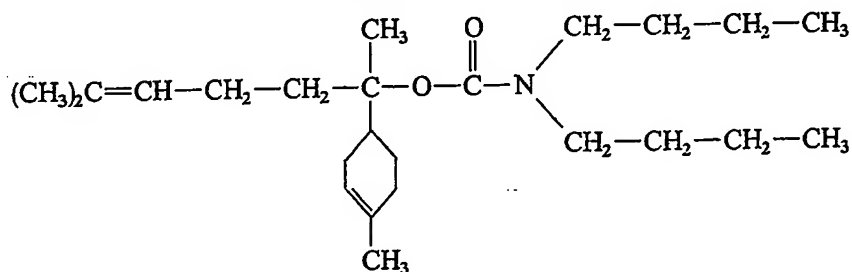
N,N-Diisopropyl-carbaminsäurebisabolylester



Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 5 aus 22,2 g (-)- α -Bisabolol und 16,3 g N,N-Diisopropyl-carbaminsäurechlorid. $Kp_{0,01}$: 135°C. Ausbeute 19,5 g.

Beispiel 9

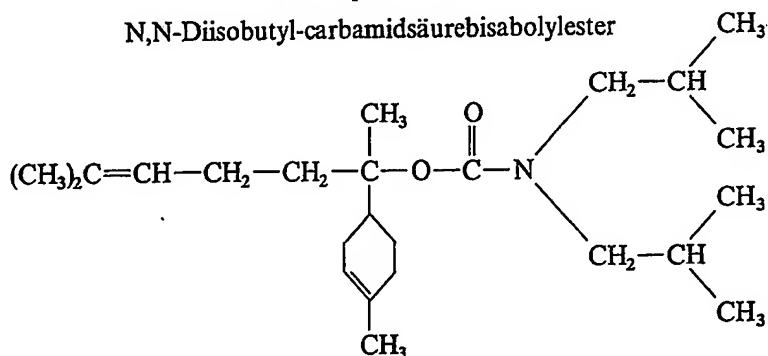
N,N-Dibutyl-carbaminsäurebisabolylester



Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 5 aus 22,2 g (-)- α -Bisabolol und 18 g N,N-Dibutyl-carbaminsäurechlorid. $Kp_{0,01}$: 159°C. Ausbeute 17 g.

Beispiel 10

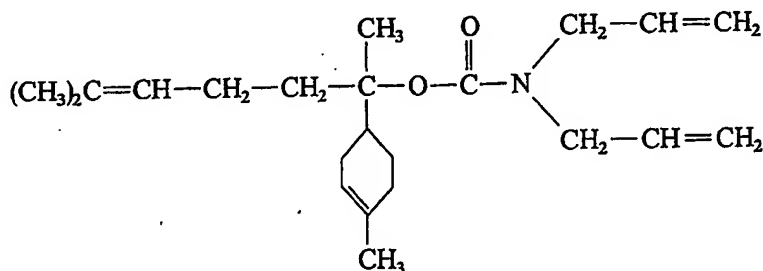
N,N-Diisobutyl-carbaminsäurebisabolylester



Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 5 aus 22,2 g (-)- α -Bisabolol und 18,5 g N,N-Diisobutyl-carbaminsäurechlorid. $Kp_{0,01}$: 150°C. Ausbeute 22 g.

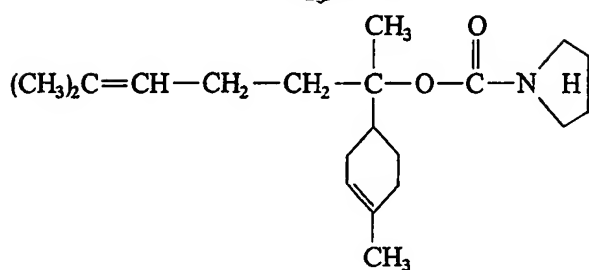
Beispiel 11

N,N-Diallyl-carbaminsäurebisabolylester



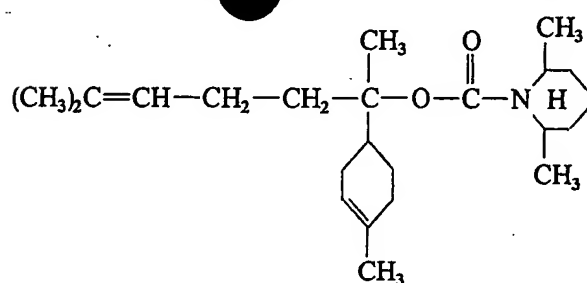
Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 5 aus 20 g (-)- α -Bisabolol und 14,3 g N,N-Diallyl-carbaminsäurechlorid. $Kp_{0,1}$: 155°C. Ausbeute 16 g.

Beispiel 12
Pyrrolidinocarbonsäurebisabolylester



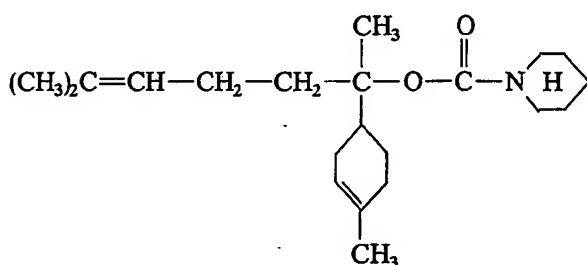
Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 5 aus 5 g (-)- α -Bisabolol und 3,2 g Pyrrolidinocarbonsäurechlorid. Kp_{0,5}: 165°C. Ausbeute 5 g.

Beispiel 14
2,6-Dimethyl-piperidinocarbonsäurebisabolylester



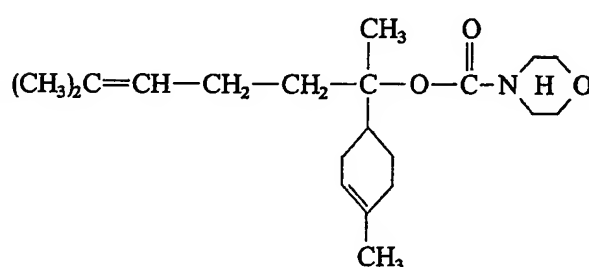
Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 5 aus 20 g (-)- α -Bisabolol und 17,5 g 2,6-Dimethyl-piperidinocarbonsäurechlorid. Kp_{0,1}: 165 bis 170°C. Ausbeute 15 g.

Beispiel 13
Piperidinocarbonsäurebisabolylester



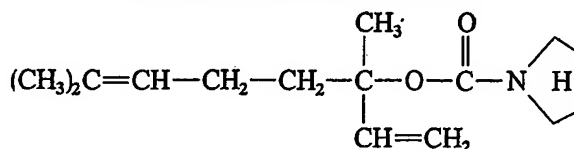
Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 5 aus 20 g (-)- α -Bisabolol und 13,3 g Piperidinocarbonsäurechlorid. Kp_{0,2}: 172°C. Ausbeute 8 g.

Beispiel 15
Morpholinocarbonsäurebisabolylester



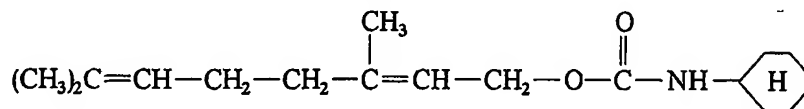
Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 5 aus 15,5 g (-)- α -Bisabolol und 12,5 g Morpholinocarbonsäurechlorid. Kp_{0,01}: 169°C. Ausbeute 5,5 g.

Beispiel 16
Pyrrolidinocarbonsäurelinalylester



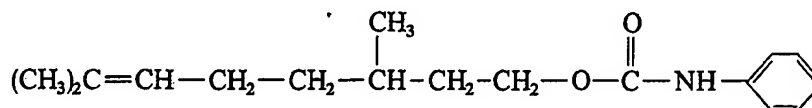
Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 2 aus 20 g Linalool und 17,6 g Pyrrolidinocarbonsäurechlorid. Kp_{0,01}: 103°C. Ausbeute 17 g.

Beispiel 17
N-Cyclohexyl-carbamidsäurenorylester



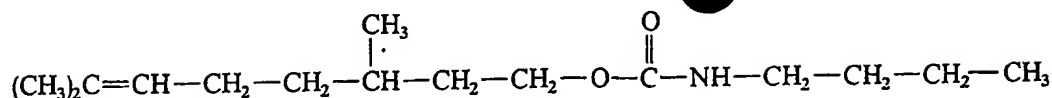
15,4 g Nerol werden mit 12,5 g Cyclohexylisocyanat auf 100°C erhitzt. Durch Selbsterwärmung steigt die Temperatur auf 130°C. Nach 1/2 Stunde wird das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert. Kp_{0,01}: 135°C. Ausbeute 20 g.

Beispiel 18
N-Phenyl-carbamidsäurecitronellylester



15,6 g Citronellol werden mit 11 g Phenylisocyanat versetzt. Infolge Selbsterwärmung steigert sich die Temperatur auf etwa 100°C. Nach 1 Stunde wird der Ansatz im Vakuum destilliert. Kp_{0,005}: 155°C. Ausbeute 16 g.

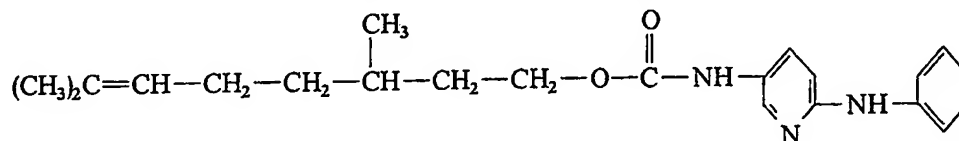
N-n-Butyl-carbaminsäurecitronellyl



20 g Citronellol werden mit 14,6 ml n-Butylisocyanat versetzt, worauf Selbsterwärmung auf 85°C eintritt. Nach 1/2 Stunde wird das Produkt im Vakuum destilliert. $Kp_{0,01}$: 125°C. Ausbeute 21 g.

Beispiel 20

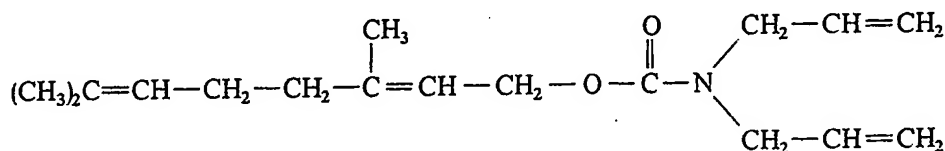
N-[2-Phenylamino-pyridyl-(5)]-carbaminsäurecitronellylester



18,5 g 2-Phenylamino-5-amino-pyridin werden in 60 ml Aceton bei 30°C mit 21,8 g Chlorameisensäurecitronellylester versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wird mit Chloroform aufgenommen, 1mal mit Wasser und 1mal mit Natriumbicarbonat gewaschen. Die Lösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand kristallisiert aus Methyläthylketon-Benzin. F. 103°C. Ausbeute 14 g.

Beispiel 21

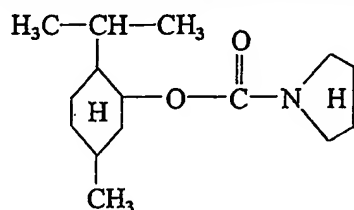
N,N-Diallyl-carbaminsäuregeranylester



25 g Geraniol werden in 50 ml Toluol bei Siedetemperatur mit 12,7 g 50%iger Natriumamid-Suspension versetzt und anschließend mit 26 g Diallylcarybamylochlorid umgesetzt. Bei der Destillation werden 26 g N,N-Diallyl-carbaminsäuregeranylester erhalten. $Kp_{0,01}$: 120°C.

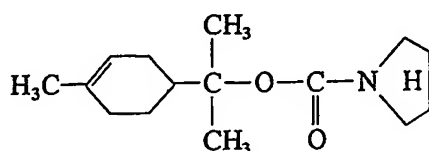
Beispiel 22

Pyrrolidinocarbonsäurementhylester



Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 5 aus 20 g Menthol und 17,3 g Pyrrolidinocarbonsäurechlorid. $Kp_{0,01}$: 115°C; F. 56°C. Ausbeute 22 g.

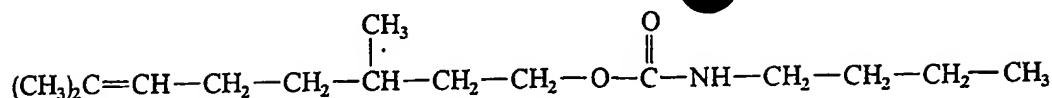
Beispiel 23

L-Pyrrolidinocarbonsäure- α -terpinylester

Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 5 aus 20 g L- α -Terpineol und 17,5 g Pyrrolidinocarbonsäurechlorid. $Kp_{0,05}$: 120°C; Fp. 43°C. Ausbeute 22 g.

Beispiel 19

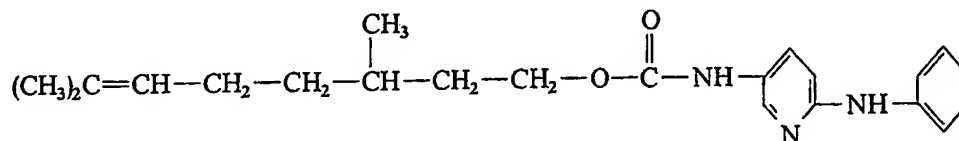
N-n-Butyl-carbaminsäurecitronellyl



20 g Citronellol werden mit 14,6 ml n-Butylisocyanat versetzt, worauf Selbsterwärmung auf 85°C eintritt. Nach 1/2 Stunde wird das Produkt im Vakuum destilliert. $Kp_{0,01}$: 125°C. Ausbeute 21 g.

Beispiel 20

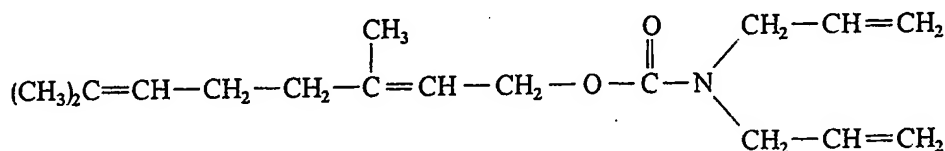
N-[2-Phenylamino-pyridyl-(5)]-carbaminsäurecitronellylester



18,5 g 2-Phenylamino-5-amino-pyridin werden in 60 ml Aceton bei 30°C mit 21,8 g Chlorameisensäurecitronellylester versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wird mit Chloroform aufgenommen, 1mal mit Wasser und 1mal mit Natriumbicarbonat gewaschen. Die Lösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand kristallisiert aus Methyläthylketon-Benzin. F. 103°C. Ausbeute 14 g.

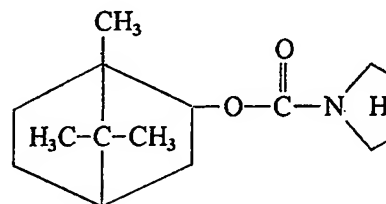
Beispiel 21

N,N-Diallyl-carbaminsäuregeranylester



Beispiel 24

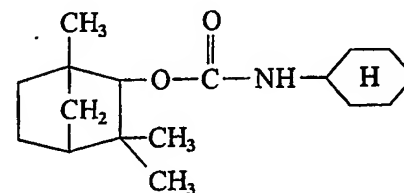
Pyrrolidinocarbonsäurebornylester



Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 5 aus 20 g Borneol und 17,5 g Pyrrolidinocarbonsäurechlorid. $Kp_{0,1}$: 115°C; Fp. 37°C. Ausbeute 23 g.

Beispiel 25

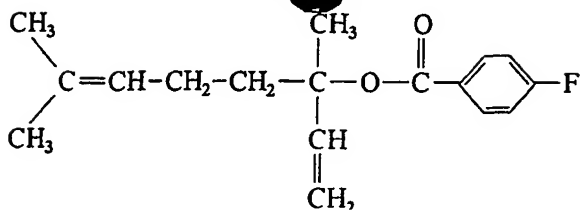
D-N-Cyclohexyl-carbaminsäurefenchylester



Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 17 aus 15,4 g Fenchol und 12,5 g Cyclohexylisocyanat. $Kp_{0,01}$: 130°C. Ausbeute 19 g.

Beispiel 26

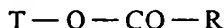
4-Fluorbenzoesäurelinalylester



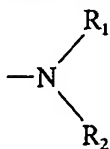
18,5 g Linalool werden in 100 ml Toluol bei Siedetemperatur mit 7,8 g Natriumamid-Suspension (50%ig) versetzt. Nach Vertreiben des Ammoniaks mit Stickstoff werden zu der Lösung 16 g 4-Fluorbenzoylchlorid zuge-
 15
 troffen. Es wird nach 1/2 Stunde bei 110°C nachgerührt. Die erkaltete Lösung wird 2mal mit Wasser gewaschen, mit Kaliumkarbonat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird 2mal unter Vakuum fraktioniert. Kp_{0,7}: 123°C. Ausbeute 13 g.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Terpenestern der allgemeinen Formel



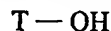
in der T ein Terpenrest der Zusammensetzung C_nH_{2n-x} bzw. C_nH_{2n-x}O mit n = 5 bis 20 und x = 0 bis 6 ist, der sich von einem acyclischen Terpen, von einem monocyclischen Terpen der p-Menthanreihe oder vom Bisabolon-Typ oder von einem bicyclischen Terpen der Camphan- oder Fenchanreihe durch Abspalten eines Wasserstoffatoms bzw. der Hydroxylgruppe ableitet und R entweder einen gesättigten 3- oder 5gliedrigen alicyclischen Ring oder einen durch ein Fluor substitu-
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65
 70
 75
 80
 85
 90
 95
 100
 105
 110
 115
 120
 125
 130
 135
 140
 145
 150
 155
 160
 165
 170
 175
 180
 185
 190
 195
 200
 205
 210
 215
 220
 225
 230
 235
 240
 245
 250
 255
 260
 265
 270
 275
 280
 285
 290
 295
 300
 305
 310
 315
 320
 325
 330
 335
 340
 345
 350
 355
 360
 365
 370
 375
 380
 385
 390
 395
 400
 405
 410
 415
 420
 425
 430
 435
 440
 445
 450
 455
 460
 465
 470
 475
 480
 485
 490
 495
 500
 505
 510
 515
 520
 525
 530
 535
 540
 545
 550
 555
 560
 565
 570
 575
 580
 585
 590
 595
 600
 605
 610
 615
 620
 625
 630
 635
 640
 645
 650
 655
 660
 665
 670
 675
 680
 685
 690
 695
 700
 705
 710
 715
 720
 725
 730
 735
 740
 745
 750
 755
 760
 765
 770
 775
 780
 785
 790
 795
 800
 805
 810
 815
 820
 825
 830
 835
 840
 845
 850
 855
 860
 865
 870
 875
 880
 885
 890
 895
 900
 905
 910
 915
 920
 925
 930
 935
 940
 945
 950
 955
 960
 965
 970
 975
 980
 985
 990
 995



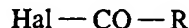
darstellt, worin R₁ Wasserstoff und R₂ einen niedermolekularen Alkylrest, den Cyclohexyl-, Phenyl- oder den gegebenenfalls substituierten Pyridylrest darstellt, R₁ und R₂ niedermolekulare Alkyl- oder Alkenylreste bedeuten oder zusammen

mit dem Stickstoffatom den Pyrrolidyl-, einen gegebenenfalls durch Alkylgruppen substituierten Piperidylrest und einen gegebenenfalls durch Alkylgruppen substituierten Morpholinorest bedeuten, sowie deren Salze, dadurch gekennzeichnet, daß man in an sich bekannter Weise

a) einen Terpenalkohol der allgemeinen Formel

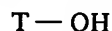


mit einem Säurehalogenid der allgemeinen Formel

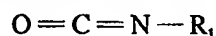


worin Hal ein Halogenatom bedeutet, in Gegenwart von basischen Stoffen in einem Lösungsmittel bei Temperaturen von 0 bis 150°C oder

b) einen Terpenalkohol der allgemeinen Formel

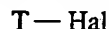


mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel



mit oder ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 50 bis 150°C umgesetzt oder

c) ein Terpenhalogenid der allgemeinen Formel

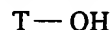


mit einem Alkali- oder Silbersalz der allgemeinen Formel



worin A ein Alkalimetall oder Silber bedeutet, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel bei Temperaturen von 20 bis 200°C umgesetzt oder

d) einen Terpenalkohol der allgemeinen Formel



mit einer Säure der allgemeinen Formel



bei Temperaturen zwischen 50 bis 250°C in Gegenwart von Katalysatoren unter Wasserabspaltung gegebenenfalls in einem indifferenten Lösungsmittel umgesetzt

und die erhaltenen Verbindungen gegebenenfalls in ihre Salze überführt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.